



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314092**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup>

C 25 C 3/12, C 25 B 11/12, H 05 B 7/085

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19994381	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1999.09.10	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1999.09.10	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	2001.03.12		
(45) Meddelt dato	2003.01.27		
(71) Patenthaver	Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo, NO		
(72) Oppfinner	Egil Lundberg, 6885 Årdalstangen, NO		
(74) Fullmektig	André Berg - Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo		

---

(54) Benevnelse **Karbonelektrode samt fremstilling av samme**

(56) Anførte publikasjoner US 4121983

(57) Sammendrag

Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret karbonelektrode samt en fremgangsmåte for fremstilling av en slik karbonelektrode. Spesielt relateres oppfinnelsen til anoder for benyttelse i forbindelse med elektrolytisk fremstilling av aluminium i samsvar med Hall-Héroult prosessen. Anisotropien i et vibrert anodekull fører med seg til dels betydelige forskjeller i fysikalske egenskaper avhengig av hvordan prøvene er orientert i forhold til vibrasjonsretningen, spesielt med hensyn på elektrisk motstand. For en undersøkt, typisk kvalitet ligger motstanden perpendikulært på vibrasjonsretningen 8,3% lavere enn i vibrasjonsretningen. Dersom dette utnyttes ved å plassere nippelhullene slik at strømretning i elektrolyse kommer 90° på vibrasjonsretningen kan det utgjøre ca. 0,31 % reduksjon i energiforbruket.

- 5 Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret karbonelektrode samt fremgangsmåte for fremstilling av samme. Karbonelektroder, spesielt anoder, fremstilt i samsvar med oppfinnelsen kan hensiktsmessig benyttes i forbindelse med elektrolytisk fremstilling av aluminium i samsvar med Hall-Hérout prosessen.
- 10 Oppfinnelsen bygger på det observerte faktum at flere fysiske egenskaper hos karbonelektroder vil være retningsbestemte ut fra den aktuelle formingsprosess. Dette gjelder blant annet for elektroder formet ved vibrasjonsforming, hvor det kan påvises innbyrdes forskjeller mellom vertikal- og horisontalretning.
- 15 En alminnelig måte for å fremstille anoder til benyttelse for aluminiumsfremstilling er vibrasjonsforming av en "grønn" masse (seig, formbar masse inneholdende karbonpartikler og bindemiddel) i en form bestående av en oppad åpen kasse som har et lodd innrettet for å gli nedover langs kassens innervegger. Nippelhull eller uttagninger i anoden for befestigelse av denne til en anodehenger tildannes vanligvis ved at loddet har nedadrettede fremspring som rager ned i massen. Tildannelse av anoder på denne
- 20 måten medfører at uttagningenes orientering samsvarer med vibrasjonsretningen (vertikalretning). En ulempe ved ovennevnte fremstillingsmetode er at anodens fysiske egenskaper ikke kan utnyttes fullt ut grunnet begrensninger ved selve fremstillingsmetoden.
- 25 US patent nr. 4121983 vedrører en prosess for fremstilling av metall hvor det benyttes en rekke bi-polare elektroder anbragt vertikalt ovenfor hverandre. Avstanden mellom elektrodene er i følge patentet en kritisk parameter ved prosessen, og elektrodene som benyttes har en orientering av langstrakte karbonpartikler som er perpendikulær på strømrretningen, dvs. den lengste akse til partiklene er perpendikulær på strømrretningen.
- 30 Begrunnelsen for dette er at det skal gi mindre endring i anode-katode avstanden pga. man reduserer antall "kanter" da disse antas å være mer reaktive. Det fremgår klart av referansen at strømrretningen i elektroden skal legges i en retning som er perpendikulær på retningen for lavest elektrisk motstand. I henhold til foreliggende oppfinnelse utnyttes elektroden slik at strømmen går i hovedsak i samme retning som retningen for lavest

elektrisk motstand. Det vil si det stikk motsatte av hva som fremgår av ovennevnte US-patent.

En forklaring på den retningsbestemte forskjellen kan være relatert til hvordan partikler  
5 inne i materialet beveger seg innbyrdes under formingsoperasjonen. Eksempelvis vil  
massens ytre geometriske mål under vibrasjonen reduseres i vertikalretningen, mens  
målene vil være tilnærmet konstante i den horisontale utstrekning. Et annet forhold kan  
være at massen som vibreres inneholder karbonpartikler som i en stor grad har form som  
avlange flak. Under vibrasjonen av den "grønne" masse vil flakene tendere til å innstilles  
10 slik at deres tyngdepunkt blir beliggende på lavest mulig vertikalt nivå. Dette innebærer  
at det kan bli flere grenseflater mellom karbonpartiklene i vertikalretningen enn i  
horisontalretningen, hvilket antas å være en dominerende faktor med hensyn til at de  
fysikalske egenskaper så som mekanisk styrke, elektrisk motstand, termiske egenskaper,  
m.m. er retningsbestemte i forhold til den aktuelle formingsprosess.

15 Med oppfinnelsen er det mulig gjort at en karbonelektrode kan fremstilles slik at dens  
fysikalske egenskaper kan utnyttes på en optimal måte. Med foreliggende oppfinnelse vil  
en få en karbonelektrode med redusert elektrisk motstand og gunstigere  
varmeledningsegenskaper. Med oppfinnelsen vil det samtidig kunne benyttes simplere  
20 materialer enn tidligere uten å måtte redusere kravene til de nevnte egenskaper.

Disse og ytterligere fordeler kan oppnås med oppfinnelsen slik den er definert i de  
vedføyde krav 1-6.

25 Oppfinnelsen skal i det etterfølgende beskrives ved hjelp av eksempel og figurer hvor:

- Figur 1 viser fysikalske egenskaper i en karbonelektrode,
- Figur 2 viser hvordan prøvetaking er gjort i forhold til en karbonelektrode,
- Figur 3 viser i grafisk fremstilling forskjell mellom vertikal og horisontal motstand i  
en karbonelektrode,
- 30 Figur 4 viser sammenlikning mellom tetthet og motstand i en karbonelektrode.

Vibrasjonsretningen vil i det følgende bli kalt vertikalretningen (V). Tilsvarende blir  
horisontalretningen (H) perpendikulært på denne.

Det er boret ut kjerneprøver i begge retninger fra 9 områder i typiske karbonelektroder, se Figur 2. Områdene lå i et plan 200 mm over undersiden på karbonelektroden, det vil si der hvor sliteflata befinner seg etter halv standtid i elektrolyse. Krysningpunktene mellom dette og tre vertikale plan på langs og tre på tvers av kullet beskriver hvor prøvene ble tatt. De vertikale prøvene lå med sin senterakse i skjæringen mellom langs- og tverrgående plan og slik at horisontalplanet skar igjennom dem på deres halve høyde. De horisontale prøvene lå med sin senterakse i det horisontale planet og så tett inntil de andre som mulig.

10 Prøvene ble testet med hensyn til en rekke parametere som er gjengitt i Figur 1:

-Reaktivitet i karbondioksid,  $R_{CO_2}$

Uttrykker karbonelektrodens (anodens) tendens til å reagere med karbondioksid ved 960°C. Høy verdi av denne innebærer høy reaktivitet.

15 -Sotindeks,  $S_{CO_2}$

Uttrykk for selektiv reaksjon med karbondioksid, som resulterer i løse partikler (sot) som havner i elektrolysebadet.

-Tetthet, (romvekt, spesifikk vekt)

20 Beregnet ut fra prøvens vekt og utvendige mål.

-Spesifikk elektrisk motstand

Beregnet ut fra målt spenningsfall over prøven og dens tverrsnitt og lengde.

25 -Youngs modul, YM

Elastisitetsmodul, bestemmes ved måling av sammentrykning under trykkfasthetstest.

-Trykkfasthet, TF

Beregnes ut fra pålagt kraft ved komprimering til brudd.

30 -Luftpermeabilitet, Perm

Uttrykk for gjennomgående porer, høy verdi tilsvarer åpent materiale.

-Termisk utvidelseskoeffisient, CTE

Lineær utvidelse som følge av temperaturforandring

-Reaktivitet i luft,  $R_{LUFT}$

Uttrykker karbonelektrodens (anodens) tendens til å reagere med luft ved 525 °C. Høy verdi tilsvarer høy reaktivitet.

5

Porøsitet, Por

Total porøsitet basert på billedanalyse.

Tabellen i Figur 1 angir typiske verdier for horisontal- og vertikalretningen.

10

Permeabiliteten er litt høyere i horisontalretningen enn i vibrasjonsretningen. Det samsvarer med porøsitet bestemt i prøvene fra midtaksen. Det er imidlertid ikke påvist at dette kan gi en merkbar økning i den innvendige CO<sub>2</sub>-reaktiviteten i kullet.

15

De øvrige retningsavhengige parametrene, motstand (omregnet til varmeledningsevne), YM, TF og CTE er underlagt termospenningsbetraktninger. Modelleringsforsøk med de aktuelle verdiene gir ikke grunn til å forvente vesentlige endringer i disse kreftene i karbonelektroden (anoden).

20

Figur 3 viser den retningsbestemte forskjellen mellom vertikal og horisontal spesifikk elektrisk motstand i hver av de 9 prøvepunktene, uttrykt ved hjelp av søylediagram.

25

Vanligvis kan det observeres at tetthet og motstand vil samsvare bra (høy tetthet gir lav motstand), ikke minst når råstoff og prosess i hovedsak er den samme, og ved vanlig prøvetaking - det vil si i vibrasjonretningen. Tabellen i Figur 4 viser dette, men også at det ikke er så utpreget når motstanden måles i H-retningen. Sistnevnte tendens tiltar trolig med avtagende tetthet.

30

Siste linje i tabellen i Figur 4 tyder på at sammenhengen mellom tetthet og forskjellen i motstand mellom retningene er liten, i det minste for den omtalte anodekvaliteten.

Dersom prosessen er slik at nippelhullene i en anode tildannes i sin helhet etter forming, for eksempel ved fresing av nippelhull etter kalsinering, åpner det for muligheten til å velge hvilken side de skal plasseres på. Dermed blir det mulig å dra nytte av anisotropien

ved å sørge for at strømretningen i elektrolyse kommer til å sammenfalle med H-retningen ved vibrering.

Hvor stor effektbesparelse det er mulig å oppnå med dette vil avhenge av hvordan anoden er framstilt. Tas det utgangspunkt i en typisk anode som tidligere beskrevet vil den totale energibesparelsen bli på 0,31% basert på nedenstående forutsetninger:

	Totalt spenningsfall over celle	: 4 V
	Gj.sn. " " anoden	: 150 mV
10	Diff. i spes. el. motstand	: 4,5 $\mu\Omega m$
	Energiforbruk	: 14 kWh/kg Al
	Motstandsreduksjon i selve kullet	: 8,3 %

Foreliggende oppfinnelse innebærer dermed et ikke ubetydelig potensiale for besparelser i form av redusert energiforbruk. Oppfinnelsen vil også kunne medføre at kullet ved vibrering kan gis en mer nøyaktig kullhøyde siden niplene i den ferdige anode festes i en retning hvor de geometriske mål av massen under stamping er konstante.

20

25

30

**Patentkrav**

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en karbonelektrode hvor en "grønn" masse  
5 inneholdende karbonholdig partikkelmateriale og en binder gjennomgår en formingsprosess som bevirker at massen utsettes for en fra utsiden påtvunget kompresjon i én eller flere retninger, samt underlegges en kalsineringsprosess før bruk,  
karakterisert ved at  
10 karbonelektroden tilordnes slik at når den er i bruk vil den dominerende strømretning i hovedsak være slik orientert slik at den sammenfaller med retningen(e) for den laveste elektriske motstand i elektroden.
  
2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1 for fremstilling av karbonelektrode,  
15 nærmere bestemt en anode for bruk i en elektrolysecelle av Hall-Héroult type hvor anoden er tildannet med minst én uttagning for befestigelse til en anodehenger,  
karakterisert ved at  
20 hver uttagning tilordnes retningsmessig slik at den i hovedsak sammenfaller med en retning hvor den elektriske motstand i anoden er lavest, det vil si hovedsakelig perpendikulært på retningen(e) for den påtvungne kompresjon.
  
3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 2,  
karakterisert ved at  
25 karbonelektroden kalsineres før uttagningene tilordnes.
  
4. Karbonelektrode tildannet av en "grønn" masse inneholdende karbonholdig  
partikkelmateriale og en binder idet den grønne massen utsettes for en fra  
30 utsiden påtvunget kompresjon i én eller flere retninger, og hvor karbonelektroden underlegges en kalsineringsprosess før bruk,  
karakterisert ved at  
den er tilordnet slik at den dominerende strømretning i karbonelektroden når denne er i bruk i hovedsak sammenfaller med retningen(e) hvor den elektriske motstand i elektroden er lavest.

5. Karbonelektrode i samsvar med krav 4, nærmere bestemt en anode for bruk i en elektrolysecelle av Hall-Hérault type hvor anodeen er tildannet med minst én uttagning for befestigelse til en anodehenger, karakterisert ved at

5 hver uttagning er tilordnet retningsmessig slik at den i hovedsak sammenfaller med en retning hvor den elektriske motstand i anoden er lavest, det vil si hovedsakelig perpendikulært på retningen(e) for den påtvungne kompresjon.

6. Karbonelektrode i samsvar med krav 5,

10 karakterisert ved at

den er kalsinert før uttagningene tilordnes.

15

20

25

30

Retning	$R_{CO_2}$ mg/cm <sup>2</sup> h	$S_{CO_2}$ %	Tetthet mg/cm <sup>3</sup>	Mots. $\mu\Omega m$	YM Mpa	Trykklf. Mpa	Perm nDm	Term.ut. 1/K*10 <sup>6</sup>	$R_{Luft}$ mg/cm <sup>2</sup> h	Por %
H	24.0	3.5	1.570	49.8	10219	42.0	0.8	4.1	25.4	21.6
V	23.8	3.5	1.571	54.3	8867	39.3	0.5	4.6	27.5	19.6

Fig. 1

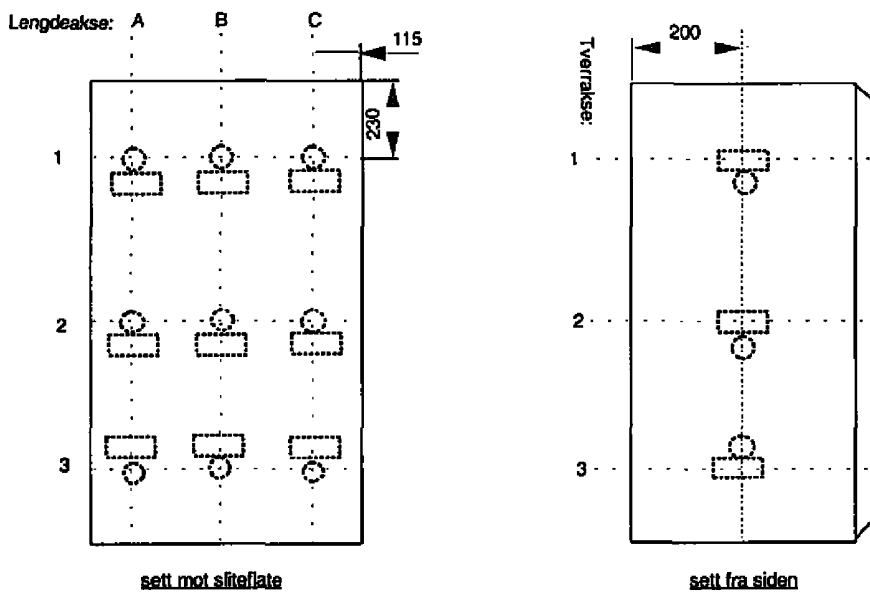


Fig. 2

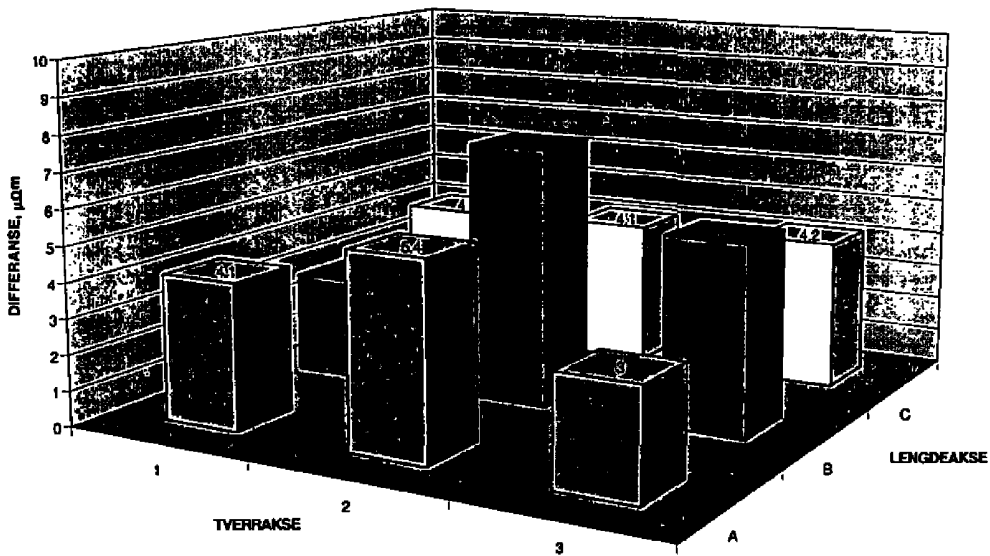


Fig. 3

PARAMETRE	KORRELASJONSKOEFFISIENTER
tetthet - motstand H	-0,78
tetthet - motstand V	-0,86
tetthet - motstand H-V	-0,35

Fig. 4